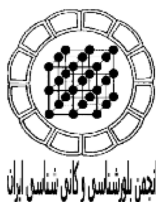
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی



سال بیست و نهم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۰، از صفحهٔ ۹۱۹ تا ۹۳۲

بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری و الکتریکی لایه‌های نازک پروسکایتی $CH_3NH_3SnICl_2$ و $CH(NH_2)_2SnICl_2$ سنتز شده به روش پوشش‌دهی چرخشی تک‌مرحله‌ای

عالمه اسدپور ارزفونی[1]، مرتضی ایزدی فرد[*1]، محمد ابراهیم قاضی[1]، فرزانه عرب‌پور[2]

۱- دانشکده فیزیک و مهندسی هسته‌ای، دانشگاه صنعتی شاهرود، شاهرود

۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۰/۱/۲۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۳/۲۲)

چکیده: لایه‌های نازک پروسکایتی $CH_3NH_3SnICl_2$ ($MASnICl_2$) و $CH(NH_2)_2SnICl_2$ ($FASnICl_2$) به روش پوشش‌دهی-چرخشی‌تک مرحله‌ای بر زیر لایه‌های شیشه‌ای نهشته شدند و ویژگی‌های ساختاری ، نوری و الکتریکی آنها بررسی گردید. مشخصه یابی ساختاری این لایه‌ها نشان داد که همه آنها دارای ساختار چارگوشی پروسکایت (فاز α) هستند و با تغییر کاتیون‌های آلی $CH(NH_2)_2I$ (FAI) و CH_3NH_3I (MAI)کیفیت بلورینگی و ریخت سطح نمونه‌ها به طور محسوسی تغییر می‌کنند. اثر این تغییرات بر ویژگی‌های الکتریکی و نوری لایه‌ها نیز دیده شد. لایه‌های پروسکایتی تهیه شده دارای ضریب جذب بالایی (از مرتبه $۱۰^۵cm^{-1}$) در ناحیه مرئی بودند. گاف انرژی لایه‌ها محاسبه شده براساس رابطه تائوک برای لایه $FASnICl_2$ برابر با ۱٫۴۸ eV و برای لایه $MASnICl_2$ برابر با ۱٫۵۴ eV است. در طیف نورتابی (PL) هر دو لایه پروسکایتی در دمای اتاق یک قله به نسبت شدید نزدیک گاف انرژی لایه‌ها دیده شد که شدت آن در لایه $FASnICl_2$ به طور قابل توجهی بیشتر از لایه $MASnICl_2$ بود. نتایج نشان داد که لایه پروسکایتی $FASnICl_2$ سنتز شده دارای ساختار بلورین بهتر، مقاومت الکتریکی کمتر، حساسیت و پاسخ نوری مناسب‌تر در مقایسه با لایه $MASnICl_2$ است و می‌تواند گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی باشد.

واژه‌های کلیدی: *لایه‌های جاذب پروسکایتی؛ روش پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای؛ ویژگی‌های ساختاری؛ ویژگی‌های نوری؛ پاسخ نوری؛ $CH_3NH_3SnICl_2$؛ $CH(NH_2)_2SnICl_2$.*

مقدمه

پروسکایت‌های ترکیبی آلی- معدنی به عنوان گروه جدیدی از ترکیب‌های نیمرسانا در صنعت فتوولتایی شناخته می‌شوند. از سال ۲۰۱۲، سلول‌های خورشیدی پروسکایت ترکیبی آلی – معدنی (PSC) ظهور و به سرعت پیشرفت کردند به طوری که بازده این سلول‌ها در سال ۲۰۱۹ از ۲۵٪ فراتر رفت [1]. البته، PSC معمولی دربردارنده عنصر سرب سمی است که برای گسترش تجاری آن، باید جایگزینی انتخاب شود. گزینه‌های بسیاری برای جایگزینی سرب (Pb) با عناصر غیر سمی چون قلع (Sn)، ژرمانیوم (Ge)، مس (Cu) و منگنز (Mn) مطرح شده‌است [2]. از آنجا که هر دو عنصر سرب و قلع از گروه IVA جدول تناوبی و دارای شعاع‌های یونی نزدیک به هم (سرب: ۱٫۳۵Å و قلع: ۱٫۴۹ Å) هستند، قلع می‌تواند با اختلال ناچیزی جایگزین سرب در ساختار شبکه پروسکایتی شود. همچنین، پروسکایت‌های بر پایه قلع افزون بر دارا بودن گاف نواری مستقیم (۱٫۳ eV در دمای اتاق)، تحرک حامل‌های بالاتر ($۱۰^۲$-$۱۰^۳cm^2/V.S$) نسبت به پروسکایت‌های بر پایه سرب ($۱۰^۲$-$۱۰cm^2/V.S$) و پایداری بیشتری دارند [4،3]. با این حال، یون‌های Sn^{2+} به نسبت ناپایدار هستند و می‌توانند با تبدل شدن به Sn^{4+} اکسید گردد. این امر به دلیل رفتار p گونه Sn^{4+} می‌تواند به یک خود آلایشی منجر شده و بنابراین مانع اصلی پیشرفت بیشتر پروسکایت‌های برپایه قلع بوده باشد.

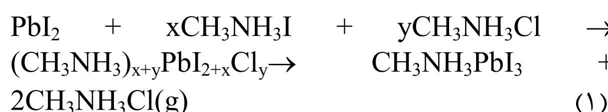
*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۶۷۳۳۶۰۱، نمابر: ۰۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mizadifard@shahroodut.ac.ir

به هر حال، با توجه به ویژگی‌های مثبت اشاره شده برای پروسکایت‌های بر پایه قلع، در سال‌های اخیر برای سنتز پروسکایت‌های بر پایه قلع بسیار تلاش شده‌است.

اسنیث و همکاران ساخت ترکیب پروسکایتی بدون سرب بر پایه ترکیب متیل آمونیم تری یدید قلع $MASnI_3$ راگزارش کردند [۵]. آنها نشان داده‌اند که بلورهای $MASnI_3$ (با تقارن چارگوشی P4mm در فاز α) در شرایط یکسان در دمای اتاق در مقایسه با بلورهای متیل آمونیم تری یدید سرب ($MAPbI_3$) (با تقارن چارگوشی I4cm در فاز β) دارای تقارن بهتری هستند [۵].

کاناتزیدیس و همکاران گزارش کردند که در تهیه لایه‌های نازک پروسکایتی $MASnI_3$، تبخیر حلال و وجود حفره‌های جایگزیده آزاد به دلیل واکنش سریع‌تر بین پیش‌ماده‌های یدید قلع، SnI_2، و متیل‌آمونیوم‌یدید، (CH(NH2)2I: FAI) (در مقایسه با لایه‌های پروسکایتی $MAPbI_3$) اثر منفی دارند[۶].

حدود یک سال پس از انتشار نخستین مقاله در مورد سلول‌های خورشیدی پروسکایت $MASnI_3$، نتایج ترکیب فرم آمیدینیوم تری یدید قلع ($FASnI_3$) توسط مینگ کوه و همکاران منتشر شد. در آن پژوهش، $FASnI_3$ با ساختار راست گوشی و گاف نواری حدود ۱٫۴ eV با افزودن مقدار ۲۰ درصد SnF_2 دی متیل فرمامید، با روش پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای سنتز شد [۷]. در پژوهشی دیگر، با بهینه‌سازی فرآیند لایه‌نشانی، انتخاب روش پوشش‌دهی چرخشی تک-مرحله‌ای در DMF/DMSO همراه با ضد حلال تولوئن، سلول‌هایی با ساختار بسیار مشابه با کار مینگ کوه و همکاران، تهیه شدند [۸]. در کارهای اولیه برلایه‌های پروسکایت دیده شد که کنترل واکنش بین گونه‌های آلی و غیرآلی منجر به ساختارهای پروسکایتی با ویژگی‌های مطلوب و بالارفتن بازده قطعه می‌شود. کیفیت لایه پروسکایت وابسته به عوامل مختلفی چون تناسب عنصری می‌توانند. یامادا و همکاران [۹] گزارش کردند که پروسکایت‌های قلع‌دار $MASnI_{3-y}Br_y$ و (y=۰،۱،۲و۳) $MASnBr_zCl_{3-z}$ (z=۰،۱،۲و۳) می‌توانند محلول‌های جامد پیوسته‌ای را تشکیل دهند، اما به دلیل بزرگ بودن نسبت شعاع آنیون‌های I و Cl، هیچ گزارشی برای ایجاد یک محلول جامد پیوسته کلر همراه با ید در $MASnI_{3-x}Cl_x$ وجود ندارد. این در حالی است که پژوهش‌های بسیاری پیرامون با پروسکایت سرب‌دار $MAPbI_{3-x}Cl_x$ انجام شده‌است [۱۰-۱۴]. براساس یافته‌های اخیر، ترکیب‌های $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ در مقایسه با ترکیب $CH_3NH_3PbI_3$ طول پخش بیشتری دارند [۱۵]. همچنین گزارش شده‌است که یون‌های کلرید وارد شده تغییر ساختار بلوری، می‌توانند با اصلاح فرآیند تبلور منجربه افزایش بلورینگی، پوشش بهتر زیرلایه و اندازه بلورک‌های بزرگ‌تر و بهبود رفتار حامل‌های بار در لایه‌های $MAPbI_{3-X}Cl_x$ نسبت به لایه $MAPbI_3$ شوند [۱۵]. در حالت کلی، برای تشکیل فاز پروسکایت خالص از محلول PbI_2 و MAX (X=I, Cl, Br) با تناسب عنصری 1:1 (PbI_2: MAI) استفاده می‌شود. برای تشکیل فاز پروسکایت $MAPbI_3$ با نقص‌های کم‌عمق‌تر، غلظت متیل آمونیوم یدید را سه برابر کلرید سرب انتخاب می‌کنند. انحراف از تناسب عنصری ۱:۳($PbCl_2$: MAI) موجب می‌شود که متیل آمونیوم اضافی که با کلرید سرب واکنش نداده است، در لایه پروسکایت باقی بماند. معادله شیمیایی این فرایند به صورت زیر است[۱۶]:



$$PbI_2 + xCH_3NH_3I + yCH_3NH_3Cl \rightarrow (CH_3NH_3)_{x+y}PbI_{2+x}Cl_y \rightarrow CH_3NH_3PbI_3 + 2CH_3NH_3Cl(g) \quad (۱)$$

براساس این معادله یکی از ناخالصی‌ها در چنین لایه‌ای فراورده جانبی MACl است برای حذف MACl اضافی، بلور پروسکایت بازپخت می‌شود که این عملیات می‌تواند بلورک‌های پراکنده پروسکایت را یکی کرده و درنتیجه اندازه بلورک‌ها را افزایش دهد در این حالت تنها مقدار کمی از یون‌های کلر (۵٪) در لایه نازک سنتز شده از فرآیند محلول باقی می‌ماند [۱۷،۱۶]. البته، درک درست نقش کلیدی یون‌های کلر در ساختارهای پروسکایتی نیازمند بررسی‌های بیشتر است. یو و همکارانش [۱۶] نشان‌دادند که یون‌های کلرید چگالی $CH_3NH_3^+$ را کاهش داده و طی فرآیند تشکیل بس‌بلورهای پروسکایت، فراورده جانبی CH_3NH_3Cl را تولید می‌کنند. کاهش یون‌های $CH_3NH_3^+$ بلورینگی را افزایش می‌دهد. ویلیامز و همکاران [۱۹] نشان دادند که یون‌های کلر می‌توانند سرعت تشکیل فراورده میانی $CH_3NH_3PbCl_3$ را افزایش دهند. در اینجا این محصول میانی به عنوان قالبی برای هسته-گذاری عمل کرده تا حوزه‌های بس‌بلوری با اندازه بزرگتر رشد نمایند و بنابراین منجر به پوشش بهتر سطح زیر لایه با لایه پروسکایتی شوند.

در گزارشی از دیائو و همکاران [۲۰] برای تشکیل لایه پایدار پروسکایت بر پایه قلع، ترکیب سه هالید به کار رفت و برای سنتز لایه $MASnIBr_{1-x}Cl_x$ از $SnBr_2$ به عنوان پیش ماده جایگزین SnI_2 استفاده شد [۱۹]. در این پژوهش، نسبت $SnCl_2$ / $SnBr_2$ تغییر داده شد تا با واکنش در نسبت یکسان با MAI، پروسکایت قلع خالص سنتز شود. به این ترتیب، با ۱۰٪ پیش ماده $SnCL_2$، ۹۰٪ پیش ماده $SnBr_2$ و ۱۰۰٪ پیش ماده MAI به عنوان لایه بهینه معرفی شد. نتایج مختلف نشان می‌دهند که تشکیل لایه‌های پروسکایت یک فرایند چند مرحله‌ای شامل تبخیر حلال، تبلور پروسکایت و تصعید و یا تجزیه CH_3NH_3Cl است اضافی این فرایندها به طور همزمان رخ داده و میزان نسبی آنها ترکیب و ریخت لایه نهایی را تعیین می‌کند [۱۶-۲۱].

با این حال، ژائو بیان کرد که ترکیب‌های CH_3NH_3I و $PbCl_2$ اولیه سفید رنگ هستند و مخلوط آنها یک محلول با رنگ زرد روشن است که این نشان می‌دهد که یک واکنش شیمیایی دیگر نیز باید صورت گرفته باشد [۱۵]. در مراحل اولیه بازپخت یا طی پوشش‌دهی چرخشی، یک مرحله میانی ممکن است رخ دهد (رابطه (۱) را ببینید). هنگام تجزیه این فاز میانی، شبکه بلوری $CH_3NH_3PbI_3$ می‌تواند رشد کرده و طی آن، بخارهای CH_3NH_3Cl یا کلریدهای آلی دیگر آزاد شوند [۱۵]. بر خلاف $CH_3NH_3PbI_3$، پروسکایت برآمده از ترکیب هالید یدید کلرید به طور قابل توجهی در هوا پایدار است. طیف‌های جذب قابلیت جذب مناسب نور در گستره بالاتر از ناحیه مرئی تا نزدیک ناحیه فروسرخ (IR) را نشان داده‌اند. پایداری بهبود یافته می‌تواند ناشی از ساختار فشرده آن، به دلیل جایگزینی اتمهای بزرگتر ید با اتمهای کوچکتر کلر در $MAPbI_{3-x}Cl_x$ باشد. این منجر به کاهش ثابت شبکه و انتقال به یک فاز مکعبی می‌شود که شبیه به جایگزینی یدید با برمید است [۱۷]. بررسی‌های بیشتر بر تناسب عنصری پیش‌ماده‌ها و مقدار کلر وارد شده به ساختارهای پروسکایتی همچنان ادامه دارد.

نیز در راستای تلاش برای سنتز لایه‌های پروسکایت پایدار، غیرسمی و دوستدار محیط زیست، در این کار نخست لایه‌های نازک $MA(FA)SnICl_2$ با ضریب جذب بالا (در ناحیه مرئی)، پاسخ نوری و گاف نواری مناسب برای کاربردهای فوتوولتایی، با روش ساده پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای (بدون نیاز به خلا، امکان پوشش‌دهی بر روی سطوح زیرلایه بزرگ وسادگی تغییر نسبت پیش ماده‌ها) بر زیرلایه‌های شیشه‌ای سنتز شدند. برای جلوگیری از اکسایش سریع قلع، به جای پیش ماده یدید قلع از کلرید قلع همراه با کاتیون‌های آلی متیل آمونیوم‌یدید (MAI) و فرمامیدینیوم‌یدید ($CH(NH_2)_2I$:FAI) استفاده شد تا اثر حضور کلر و کاتیون‌های مختلف بررسی شود. در اینکار برای تشکیل لایه‌های پروسکایتی، به دلیل جرم مولی کم کلرید قلع، مقدار مولاریته محلول افزایش داده شد که این منجر به تشکیل لایه‌های قهوه‌ای رنگ پروسکایتی گردید [۵].

آزمایش‌های تجربی

روش سنتز

نمونه‌ها در شرایط معمولی آزمایشگاه (رطوبت ۳۲٪ و دمای ۲۵ ^oC) سنتز شدند. برای این کار، نخست زیرلایه‌های شیشه-ای در محلول آب دوبار یونیده و مایع تمیز کننده چربی شسته شده و سپس به ترتیب با آب دوبار یونیده، استون، اتانول و ایزوپروپانول هر مرحله به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شده و سپس با گاز ازت خشک گردیدند.

انباشت لایه $MASnICl_2$: ۱/۱۵۷ میلی‌گرم از $SnCl_2$ و ۳۱۸ میلی‌گرم متیل آمونیوم‌یدید (MAI) در محلولDMF (با غلظت ۲/۵ مولار) به مدت۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد هم زده شدند. سپس ۴۰µL از این محلول به‌روش پوشش‌دهی چرخشی بر زیر لایه شیشه‌ای نخست با سرعت ۱۵۰۰ دور در دقیقه به مدت۱۰ ثانیه و سپس با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت۴۰ ثانیه انباشت شد. لایه تهیه شده نخست به رنگ زرد بود که با قرارگیری بر یک صفحه داغ با دمای ۸۰^oC تیره (تقریبا سیاه) شد. این نمونه با نماد M نامگذاری شد.

انباشت لایه $FASnICl_2$: ۱/۱۵۷ میلی گرم از $SnCl_2$ و ۳۴۴ میلی‌گرم از فرمامیدینیوم‌یدید (FAI) در یک میلی لیتر DMF به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد هم زده شدند. سپس مانند مرحله پیش، ۴۰µL از این محلول به‌روش پوشش‌دهی چرخشی بر زیر لایه شیشه‌ای نخست با سرعت ۱۵۰۰ دور در دقیقه به مدت۱۰ ثانیه و سپس با سرعت ۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت۴۰ ثانیه انباشت شد. لایه سنتز شده نخست زرد رنگ بود که با قرارگیری بر یک صفحه داغ با دمای ۸۰^oC رنگ آن به قهوه‌ای مایل به سیاه تغییر کرد. این نمونه با نماد F نامگذاری شد.

روش‌های مشخصه‌یابی

پس از تهیه نمونه‌ها، ویژگی‌های ساختاری، نوری و همچنین پاسخ نوری آنها بررسی گردید ویژگی‌های ساختاری لایه‌ها با پراش سنج پرتو ایکس (XRD) مدل UNISANCE 300XMD, با پرتوی K_α=1/54 Å بررسی شد. ریخت سطح لایه‌ها و همچنین ضخامت آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM:) هیتاچی مدل S-4160 بررسی و تجزیه عنصری با طیف سنج پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) انجام شد. ویژگی‌های نوری لایه‌ها با طیف‌سنج ناحیه مرئی- فرابنفش Shimadzu 1800 (UV-Vis:) بررسی گردید. طیف‌های نورتابی (PL) نمونه‌ها در دمای اتاق در گستره طول موجی nm ۵۰۰-۱۱۰۰ با نورسنج مدل ۶۰۰۰-Shimadzo RF با طول موج تحریک ۲۸۰nm ثبت شد. پاسخ نوری لایه‌ها (مشخصه یابی I-V) در شرایط تاریکی و روشنایی در گستره ۲- تا ۲ ولت با تابش نور mw/cm^2 ۰/۱۴ و در تاریکی توسط یک دستگاه پتانسیواستات اندازه‌گیری شدند.

بحث و بررسی

طرح‌های پراش لایه‌های سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده‌است. در طرح‌های پراش لایه‌های M و F قله‌های پراش از صفحه‌های (۰۰۱)، (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۰۲۰)، (۲۰۰)، (۰۲۲) و (۰۳۰) تاییدکننده تشکیل ساختار چارگوشی (فازα) پروسکایتی هستند [۲۲-۲۴]. مقایسه الگوهای پراش لایه‌ها نشان می‌دهد که با وجود حضور قله ارجح (۱۱۱) در الگوی XRD لایه M، شدت نسبی قله‌های (۰۰۱)، (۱۰۰)، (۰۲۰)، (۲۰۰) و (۰۲۲) برای لایه F بیشتر است که این می‌تواند به دلیل بهبود بلورینگی این لایه باشد. در شکل ۲، قله‌های با نماد "×" مربوط به ترکیب $SnCl_2$ هستند [۲۲]. با مقایسه پروسکایت $MASnI_3$ و پروسکایت‌های سنتز شده $MASnICL_2$ و $FASnICl_2$، دیده می‌شود که استفاده از پیش ماده کلرید قلع به جای یدید قلع (SnI_2) منجر به تشکیل لایه‌های پروسکایتی کلردار شده است. در این حالت، واکنش شیمیایی زیر در محلول رخ داده است:



$$SnCl_2 + MAI/FAI \rightarrow MA/FASnICl_2 \quad (۲)$$

با استفاده از رابطه دبای- شرر (رابطه (۳)) [۲۵] و (۴) و (۵) و همچنین براساس رابطه ویلیامسون- هال (رابطه (۶)) و با رسم منحنی $\beta cos\theta$ نسبت به $4Sin\theta$ و برازش قسمت خطی منحنی (شکل ۳) [۲۶]، می‌توان اندازه متوسط بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ) و کرنش شبکه بلوری (ε) در لایه‌های سنتز شده را برآورد کرد:

$$D = k\lambda / \beta\cos\theta \quad (۳)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (۴)$$

$$\varepsilon = \beta\cos\theta / 4 \quad (۵)$$

$$\beta Cos\theta = k\lambda / D + 4\varepsilon Sin\theta \quad (۶)$$

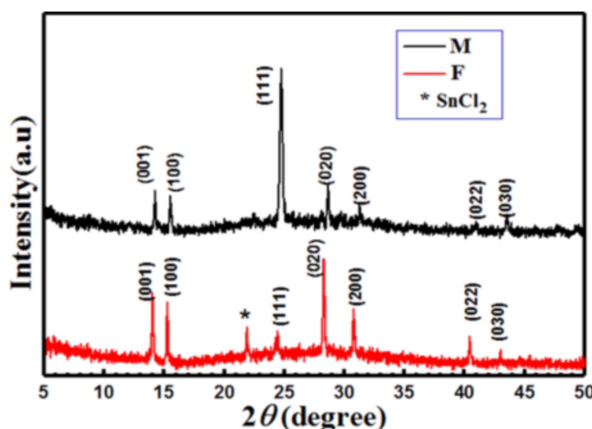
در این روابط، k یک ثابت (برابر با ۰/۹)، λ طول موج پرتوی ایکس (۱/۵۴۰A°)، β پهنای قله پراشی در نیم ارتفاع بیشینه و θ زاویه پراش است.

ثابت‌های شبکه بلوری (a, c) و حجم یاخته یکه سیستم چارگوشی لایه‌ها نیز به ترتیب با استفاده از روابط (۷)، رابطه براگ و (۸) محاسبه شدند:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (۷)$$

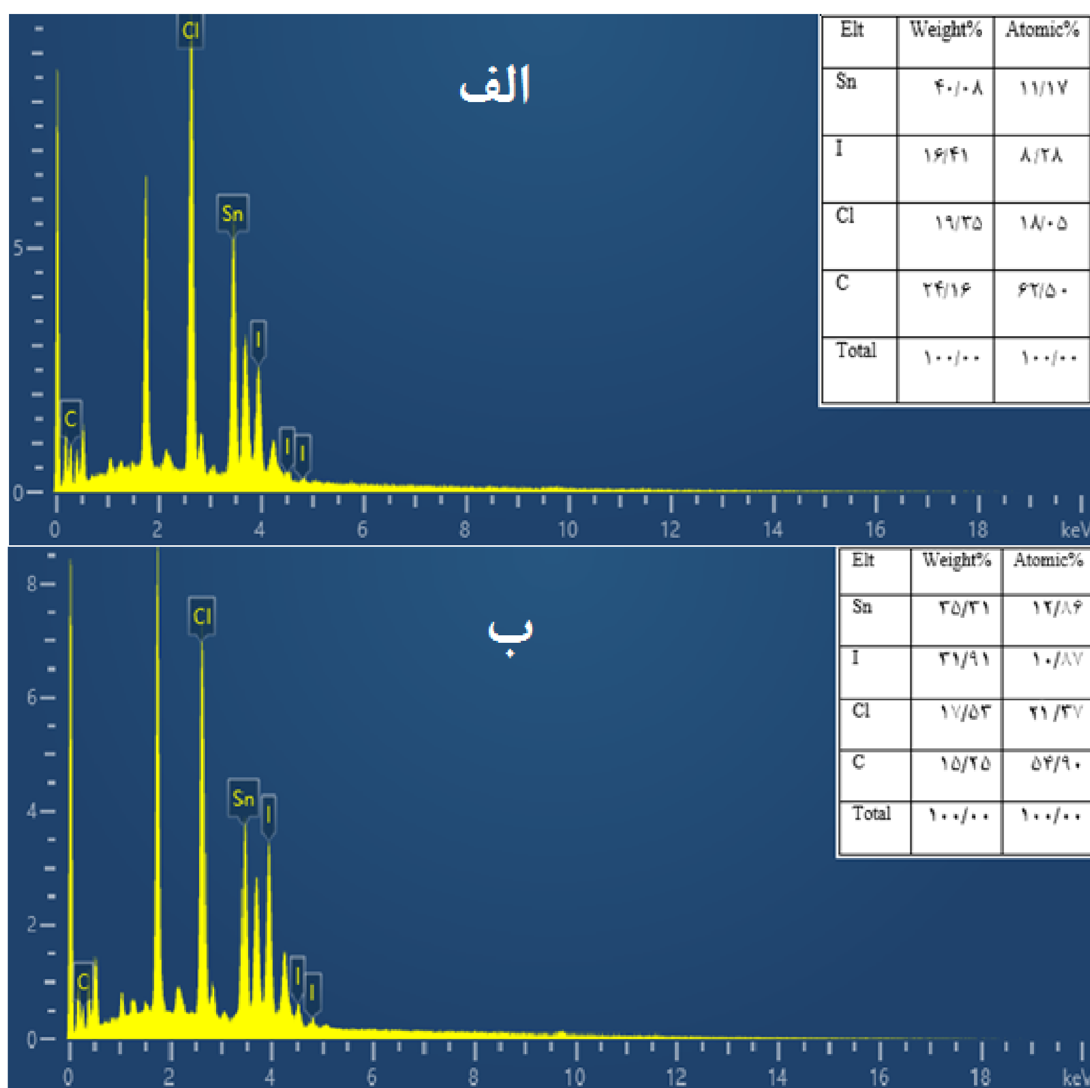
$$1/d_{hkl}^{\ 2} = (h^2+k^2)/a^2 + l^2/c^2 \quad (۸)$$

$$\upsilon = \alpha^2 \times c \quad (۹)$$



شکل ۱ الگوهای XRD لایه‌های M و F سنتز شده.

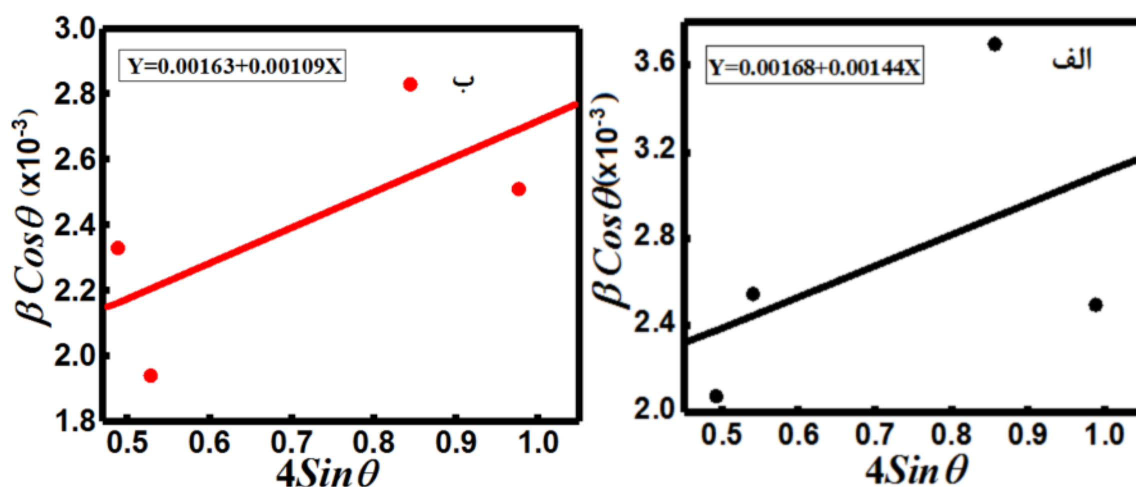
[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.16.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.919]



Elt	Weight%	Atomic%
Sn	۴۰/۰۸	۱۱/۱۷
I	۱۶/۴۱	۸/۲۸
Cl	۱۹/۳۵	۱۸/۰۵
C	۲۴/۱۶	۶۲/۵۰
Total	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰

Elt	Weight%	Atomic%
Sn	۳۵/۳۱	۱۲/۸۶
I	۳۱/۹۱	۱۰/۸۷
Cl	۱۷/۵۳	۲۱/۳۷
C	۱۵/۲۵	۵۴/۹۰
Total	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰

شکل ۲ طیف‌های EDS لایه‌های الف) M و ب) F.



شکل ۳ نمودارهای ویلیامسون-هال لایه‌های الف) M و ب) F.

در این روابط، n مرتبه پراش، d_{hkl} فاصله بین صفحه‌های بلوری هم خانواده با شاخص‌های میلر ($h\ k\ l$) هستند. ثابت‌های شبکه بر پایه دسته صفحه‌های مربوط به قله‌های پراش (۰۰۱)، (۱۱۱)، (۰۲۰) و (۰۲۲) محاسبه شدند. مقادیر بدست آمده در جدول ۱ گزارش شده‌اند. نتایج بدست آمده نشان می‌دهند که اندازه متوسط بلورک‌ها در لایه F به طور محسوسی بیشتر از لایه M است که می‌تواند به دلیل مقادیر کرنش کوچکتر (در رفتگی‌های کمتر) در شبکه بلوری این لایه باشد. همچنین ثابت‌های شبکه بلوری لایه F نسبت به لایه M کمی بزرگتر هستند. به طور کلی، ثابت‌های شبکه بدست آمده با مقادیر گزارش شده برای این ساختارهای پروسکایتی همخوانی خوبی دارند [۲۲].

برای بررسی بیشتر ویژگی‌های ساختاری و ریختار لایه‌ها، تصاویر FESEM از سطح آنها ثبت شدند که نتایج آنها در دو مقیاس ۵۰μm و ۲۰۰nm برای هر دو لایه F و M در شکل ۴ آورده شده است. بررسی تصاویر FESEM در مقیاس ۵۰μm نشان می‌دهد که سطح لایه‌های F و M شامل قطعه‌های میله مانندی با قطرهای تقریبا ثابت (بزرگتر از ۱ μm) ولی طول‌های مختلف هستند. تصاویر FESEM در مقیاس ۲۰۰nm (شکل-های ۴ پ و ت) نشان می‌دهند که این میله‌ها خود از دانه‌های به نسبت کروی یکنواختی به ابعاد متوسط ۳۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. در لایه $FASnICL_2$، برجستگی و تراکم این میله‌ها بیشتر است. همچنین براساس تصاویر FESEM از سطح مقطع لایه‌ها (شکل‌های ۴ ث و ج)، ضخامت لایه M برابر با ۵۵۰ nm و برای لایه F برابر با ۵۰۰nm برآورد شدند. تناسب عنصری لایه‌ها براساس طیف‌های EDS لایه‌ها در شکل ۲، تناسب عنصری اتم‌های Cl نسبت به مجموع اتم‌های I و Sn در هر دو لایه به ترکیب اصلی (۱:۱) نزدیک بوده و در لایه F کمی بهتر از لایه M است. این نتایج با الگوهای XRD لایه‌ها همخوانی دارد [۲۱].

ویژگی‌های نوری لایه‌ها براساس طیف‌های عبور و جذب آنها در گستره طول موجی ۱۱۰۰nm-۵۰۰ بررسی شد. طیف جذب نمونه‌ها (شکل ۵) نشان می‌دهد که مقدار جذب برای هر دولایه M و F با افزایش طول موج کاهش می‌یابد و مقدار جذب (A) لایه F نسبت به لایه M بیشتر است. برای بررسی بیشتر ویژگی‌های نوری لایه‌ها، با استفاده از طیف‌های جذب و ضخامت‌های لایه‌ها (d)، ضرایب جذب آنها (α) از رابطه $\alpha=(2.303A)/d$ محاسبه شدند [۲۷]:

$$a=(2.303A)/d \qquad (۱۰)$$

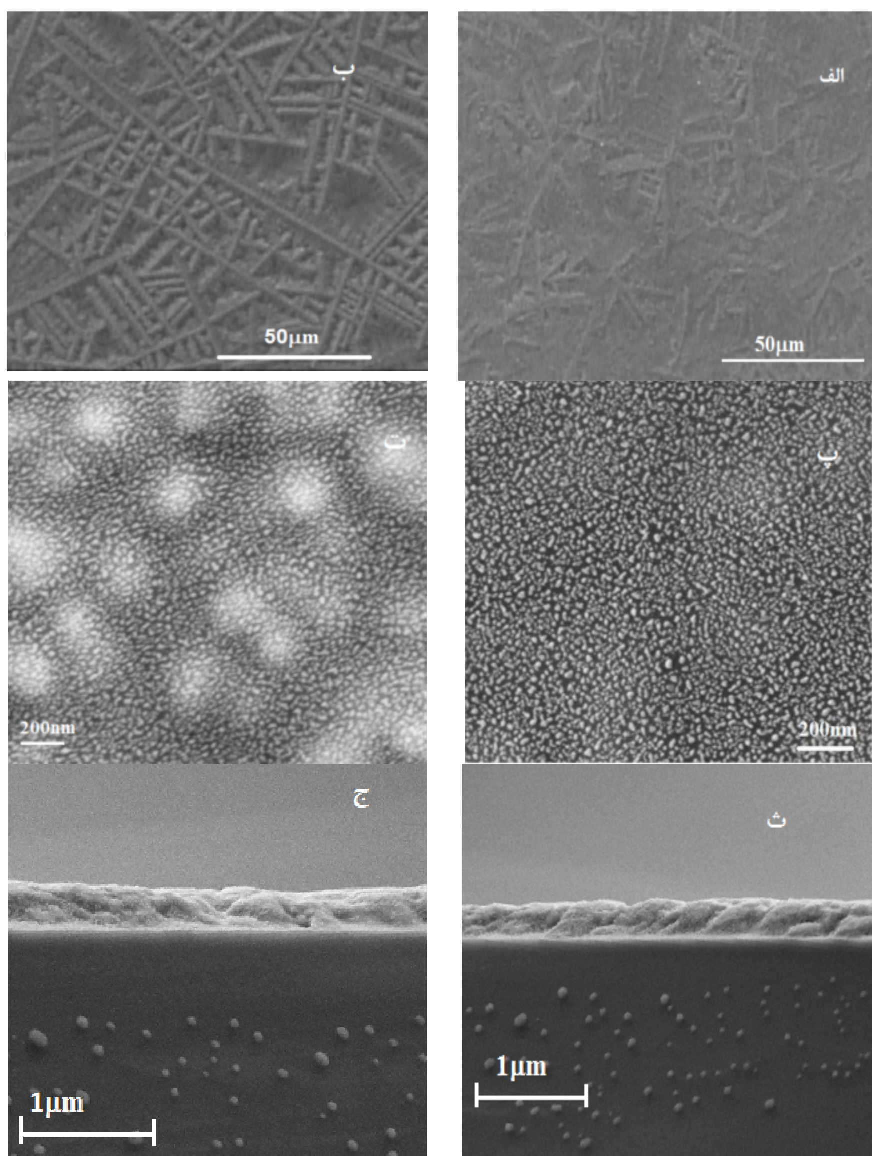
نمودار ضرایب جذب لایه‌های F و M در شکل ۶ نشان داده شده‌است. ضرایب جذب هر دو لایه در ناحیه مرئی از مرتبه $۱۰^{۵}cm^{-1}$ هستند که نشان می‌دهند که لایه‌های سنتز شده در این گستره جذب بالایی دارند. ضریب جذب بالا قابلیت جذب فوتون‌های فرودی در این ناحیه طول موجی را برای تولید زوج الکترون- حفره در یک نیمرسانا نشان می‌دهد. ضریب جذب در ناحیه طول موجی نزدیک گاف نواری لایه‌ها برای لایه F نسبت به لایه M به طور محسوسی بیشتر است. گاف نواری مستقیم نمونه‌ها (E_g) از رابطه تائوک محاسبه شد [۲۸]:

$$(ahv)^2=c(hv-E_g) \qquad (۱۱)$$

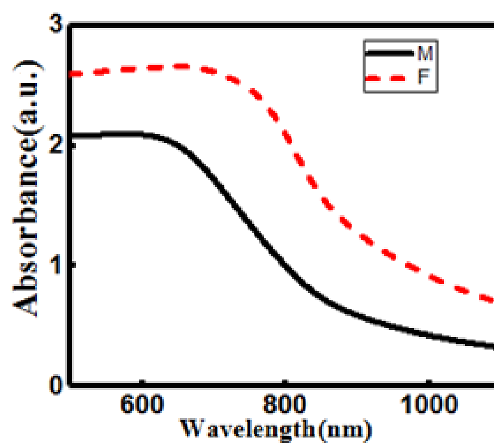
جدول۱ پارامترهای ساختاری و مقادیر گاف نواری لایه‌های نازک $MA(FA)SnICL_2$ سنتز شده.

لایه	Eg (eV)	اندازه بلورک (nm)		پارامترهای شبکه (Å)		حجم یاخته(v) ($Å^3$)	$\delta(\times10^{-3})$ $(nm)^{-2}$	ε $(\times10^{-3})$	ε $(\times10^{-3})$
		دبای- شرر	ویلیامسون- هال	a = b	c			ویلیامسون- هال	دبای- شرر
M	۱,۵۴	۴۶,۷۳	۸۲,۵	۵,۷۲	۶,۲۲	۲۰۳,۵۱	۰,۴۵۷	۱,۴۴	۰,۷۶
F	۱,۴۸	۶۱,۸	۸۵	۵,۸	۶,۳	۲۱۱,۹۳	۰,۲۶۱	۱,۰۹	۰,۵۶

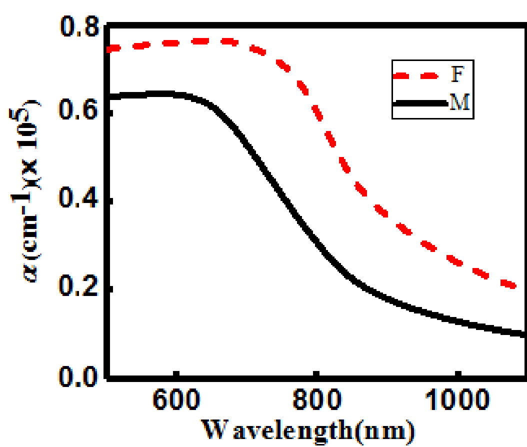
[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.16.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.919]



شکل ۴ تصاویر FESEM از سطح لایه‌های الف و پ) M و ب و ت) F. و نیز مقطع لایه‌های ث) M و ج) F.



شکل ۵ طیف‌های جذب لایه‌های M و F.

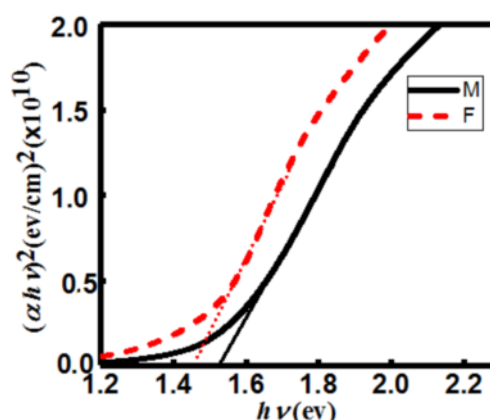


شکل ۶ تغییر ضرایب جذب لایه‌های M و F با طول موج

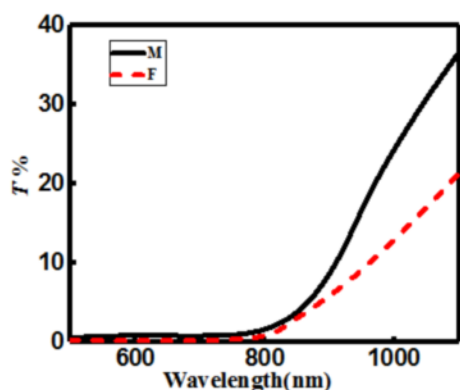
که در آن $h\nu$ انرژی فوتون فرودی و c یک ثابت است. با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ نسبت به $h\nu$ و برون‌یابی قسمت خطی آن با محور انرژی ($(\alpha h\nu)^2=0$)، گاف نواری لایه‌ها برآورد شد (شکل ۷).

مقادیرگاف های نواری بدست آمده (E_g) برای لایه‌ها در جدول ۱ گزارش شده است. مقادیر بدست آمده حدود گاف‌های نواری گزارش شده برای لایه‌های پروسکایتی $CH_3NH_3SnI_3$ و $CH_3NH_3SnCl_3$ هستند [۲۰]. لایه M دارای گاف نواری بزرگتری (۱/۵۴ eV) در مقایسه با لایه F (۱/۴۸ eV) است. این اختلاف با اندازه متوسط بلورک‌ها (جدول ۱) در این لایه‌ها همخوانی دارد. لایه با اندازه بلورک کوچکتر (M) به احتمال بسیار به دلیل اثر محدودیت کوانتومی دارای گاف نواری بزرگتری است. مقادیر گاف نواری مناسب و ضرایب جذب بالای بدست آمده نشان می‌دهند که این لایه‌ها برای استفاده در سلول‌های خورشیدی به عنوان لایه جاذب نور خورشید (تولید کننده زوج الکترون- حفره) بسیار مناسب هستند[۲۹].

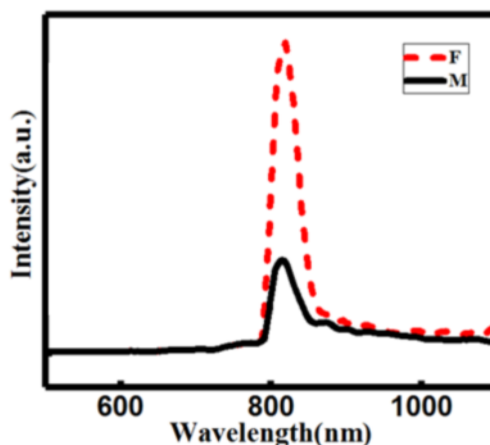
طیف‌های عبور لایه‌ها در گستره طول موجی ۱۱۰۰nm-۵۰۰ (شکل ۸) نشان می دهد که میزان عبور در ناحیه فروسرخ (طول موج‌های حدود ۱۱۰۰nm) برای لایه M به بیشترین مقدار خود (حدود ۳۶٪) می‌رسد، در حالی که این مقدار برای لایه F حدود ۲۲٪ است که نشان دهنده عبور کمتر این لایه نسبت به لایه M است. طیف‌های نورتابی (PL) لایه‌ها در همان گستره طول موجی در دمای اتاق در شکل ۹ نشان داده شده‌اند. درطیف‌های PL، یک قله شبه گاوسی در طول موج ۸۱۲nm برای لایه M و در ۸۱۸ nm برای لایه F (نزدیک گاف نواری لایه‌ها) دیده می‌شود. شدت این قله در لایه F به دلیل جذب بیشتر (شکل‌های ۵ و ۶) و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون–حفره، به طور قابل توجهی بیشتر است. موقعیت قله PL لایه F نسبت به لایه M یک جابجایی قرمز به دلیل کاهش گاف نواری این لایه نشان می‌دهد. دنباله‌های نواری در طول موج‌های بلند (ناحیه کم انرژی) در طیف‌های عبور، جذب و PL لایه‌های M وF، به دلیل حضور نقص‌های بلوری (جدول ۱) دیده می‌شوند.



شکل۷ نمودارهای $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ برای محاسبه گاف نواری لایه‌های M و F.



شکل۸ طیف‌های عبور لایه‌های M و F.



شکل۹ طیف‌های PL لایه‌های M و F.

ضریب خاموشی معیاری از میزان جذب پرتوی الکترومغناطیسی فرودی توسط محیط است. کوچک بودن ضریب خاموشی یک محیط در گستره‌ای از طول موج فرودی نشان دهنده عبور آسان پرتوهای با این طول موج از آن محیط است. ضریب خاموشی (K) لایه‌ها از رابطه‌ی $K=\alpha\lambda/4\pi$ بدست آمد [۳۰]:

$$K = a\lambda / 4\pi \quad (۱۲)$$

تغییرات ضرایب خاموشی لایه‌های F و M در شکل ۱۰ نشان داده شده‌است. چنان که انتظار می‌رود، ضرایب خاموشی لایه‌ها با افزایش طول موج و نزدیک شدن به ناحیه گاف نواری شروع به افزایش می‌کند و در طول موج‌های نزدیک به لبه جذب نمونه‌ها (گاف نواری) به بیشینه خود (حدود ۰٫۴۱ برای لایه F و حدود ۰٫۳برای لایه M) رسیده و پس از آن دوباره کاهش می‌یابند. همچنین به طور کلی مقدار ضریب خاموشی لایه F نسبت به لایه M در همه گستره‌های طول موج اندازه‌گیری شده بیشتراست، که این با نتایج اندازه گیری جذب در لایه‌ها (شکل ۵) همخوانی دارد. در بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها، ضرایب شکست آنها از رابطه زیر محاسبه شدند[۳۰]:

$$n = \left[\left[\frac{1+R}{1-R}\right] + \frac{4R}{(1-R)^2} - K^2\right]^{1/2} \quad (۱۳)$$

که در این رابطه R بازتاب و K ضریب خاموشی (رابطه ۱۱) است. تغییرات ضرایب شکست نسبت به طول موج در شکل ۱۱ نشان داده شده‌است. دیده می‌شود که به طور طبیعی مقادیر $n(\lambda)$ لایه‌ها در گستره طول موجی اندازه‌گیری شده افزایش یافته‌اند و مقدار آنها در گستره ۱٫۴-۱٫۲ است. ضریب شکست به چگالی لایه و غلظت محیط بستگی دارد. نمونه F که در مقایسه با نمونه M دارای اندازه بلورک بزرگتر و در نتیجه چگالی در رفتگی کوچکتری است (جدول ۱)، تراکم و درنتیجه چگالی بیشتر دارد و چنان که انتظار می‌رود و نتایج این بررسی نیز نشان می‌دهد، به طور کلی مقادیر ضریب شکست این لایه در گستره طول موجی محاسبه شده بیشتر از لایه M است (شکل ۱۱).

یکی دیگر از روش‌های بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها بر پایه رفتار تابع دی الکتریک (ε) آنهاست. بخش حقیقی تابع دی‌الکتریک (ε_r) که بیانگر میزان پاشندگی و بخش موهومی آن (ε_i) که نشانگر میزان اتلاف موج عبوری از لایه است. با روابط زیر تعیین می‌شوند [۳۱]:

$$\varepsilon_3 = n^2 - K^2 \quad (۱۴)$$

$$\varepsilon_i = 2nK \quad (۱۵)$$

در این روابط n ضریب شکست و K ضریب خاموشی لایه‌ها هستند. تغییرات بخش‌های حقیقی و موهومی ضرایب دی الکتریک لایه‌ها در شکل ۱۲ نشان داده شده‌است. بررسی ضرایب دی الکتریک حقیقی لایه‌ها نشان می‌دهد که میزان پاشندگی در لایه F در گستره‌های طول موجی کوچکتر از ۶۶۰nm و بزرگتر از ۸۷۰nm کمی بیشتر از لایه M و در فاصله این دو گستره (حدود گاف نواری) کمی کمتر است. همچنین مقایسه بخش‌های موهومی ضرایب دی الکتریک لایه‌-ها نشان می‌دهد که به طور کلی میزان اتلاف در لایه F (به دلیل فرایند جذب) در سراسر گستره طول موجی محاسبه شده از لایه M بیشتر است.

رسانندگی نوری (σ_{opt}) معیاری برای پاسخگویی بسامدی ماده به تابش نور فرودی است. رسانندگی نوری با رابطه $\sigma_{opt}=\alpha nc/4\pi$ داده می‌شود.

$$\sigma_{0pt} = anc / 4\pi \quad (۱۶)$$

که c سرعت نور در خلاء است [۳۲]. نمودارهای رسانش نوری لایه‌های F و M تهیه شده، در شکل ۱۳ آورده شده‌است. چنان که دیده می‌شود، لایه‌های تهیه شده دارای رسانندگی نوری مناسبی (از مرتبه $10^{14}\ s^{-1}$) در ناحیه امواج مرئی (۵۰۰-۷۵۰nm) هستند. همچنین در سراسر گستره طول موجی بررسی شده رسانندگی نوری لایه F به طور قابل ملاحظه‌ای از لایه M بیشتر است. چنان که انتظار می‌رود، با کاهش طول موج فوتون فرودی (افزایش انرژی)، از گستره لبه جذب به بالا، پاسخ بسامدی لایه‌ها به تابش فوتون‌های فرودی (رسانندگی نوری) به طور فزاینده‌ای افزایش می‌یابد. با توجه رسانندگی نوری لایه‌های سنتز شده، آنها، در صورت حل مشکل پایداری، انتخاب‌های مناسبی برای کاربردهای فوتوولتایی هستند.

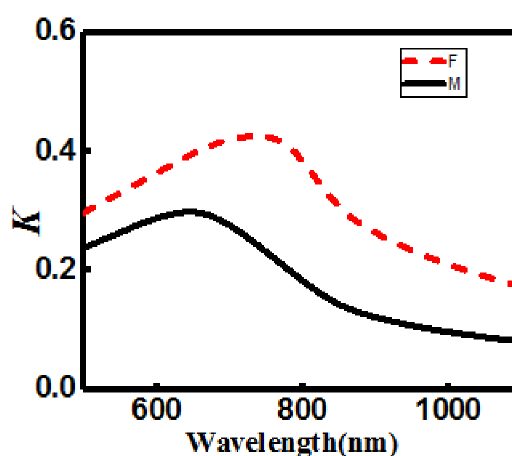
با اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی لایه‌ها، می‌توان در مورد نقش ناخالصی‌ها و نقص‌های بلوری بر ویژگی‌های مورد نظر قضاوت نمود. در لایه‌های پروسکایتی بر پایه $CH_3NH_3SnI_3$ ، حفره‌های ناشی از Sn^{+4} می‌توانند مقاومت الکتریکی لایه‌ها را تغییر دهند، از این رو، کنترل غلظت Sn^{+4} در لایه‌ها بسیار مهم است [۲۱]. برای بررسی پاسخ نوری لایه‌ها، تغییرات جریان الکتریکی در گستره‌ی ۲ V ± در دو حالت تاریکی و روشنایی

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.16.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.919]

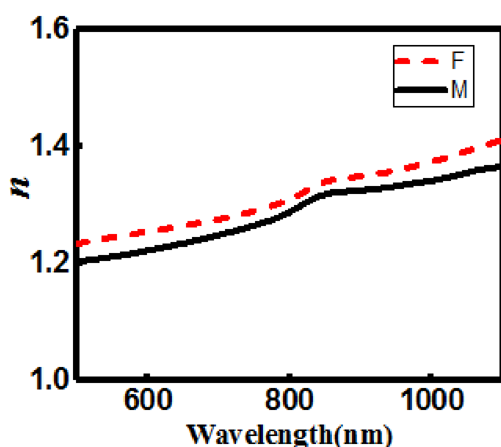
با تابش نور با شدت $0.14\ mw/cm^2$ برای آنها اندازه‌گیری شد که نتایج به دست آمده در شکل ۱۴ نشان داده شده‌است. این اندازه‌گیری بر لایه‌های مربع شکل به اندازه ۱٫۴cm × ۱٫۴cm انجام شد. نتایج نشان داد که هر دو لایه در گستره ولتاژهای اندازه‌گیری شده رفتار اهمی دارند. مقاومت الکتریکی سطحی (R_{Sh}) لایه‌های F و M به ترتیب برابر با ۴٫۸ و ۵٫۱ MΩ/sq به دست آمد. کاهش مقاومت سطحی لایه F (حدود ٪۶) می‌تواند به اندازه بلورک بزرگتر در این لایه (کاهش چگالی در رفتگی‌ها) و در نتیجه کاهش پراکندگی حامل‌های بار از مرزدانه‌ها و همچنین دانه‌بندی به نسبت یکنواخت‌تر آن مربوط باشد. کاهش پراکندگی از مرزدانه‌ها می‌تواند به افزایش تحرک حامل‌های بار منجر شود. براساس نمودارهای جریان- ولتاژ، حساسیت نوری (S) لایه‌ها با استفاده از رابطه زیر اندازه‌گیری شد [۳۳]:

$$S = (I_L - I_D)/I_D \qquad (۱۷)$$

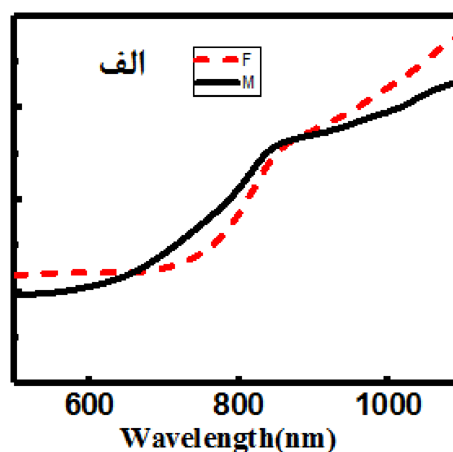
در این رابطه، I_L جریان الکتریکی در شرایط روشنایی و I_D جریان الکتریکی در شرایط تاریکی است. نشان می‌دهد که حساسیت نوری لایه F برابر با ۰٫۳۹و برای لایه M برابر با ۰٫۱۹ است. همچنین نسبت I_L/I_D، که بیانگر پاسخ نوری است، برای لایه های F و M به ترتیب برابر با ۱٫۳۹ و ۱٫۲۰ بدست آمد. این نتایج نشان می دهند که حساسیت و پاسخ نوری لایه ها نیز به طور محسوسی با تغییر کاتیون آلی تغییر می‌کند. لایه-های $FASnICl_2$ دارای حساسیت و پاسخ نوری بالاتری نسبت به لایه های $MASnICl_2$ هستند که نشان دهنده توانایی خوب این لایه ها در تولید جریان فوتوالکترونی است.

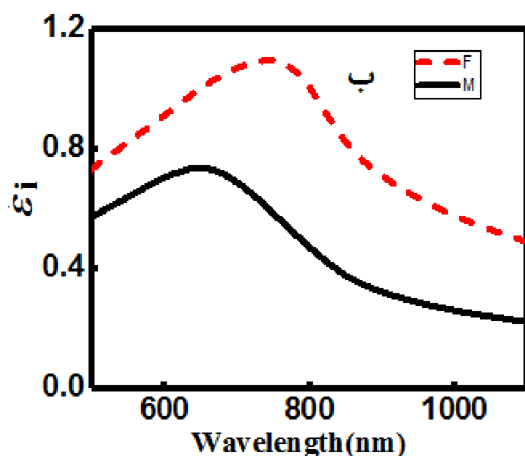


شکل ۱۰ نمودارهای ضرایب خاموشی لایه‌های M وF.



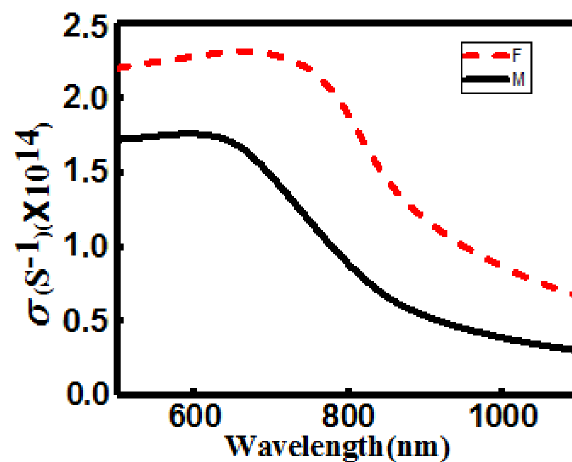
شکل ۱۱ نمودارهای ضرایب شکست لایه‌های M وF.



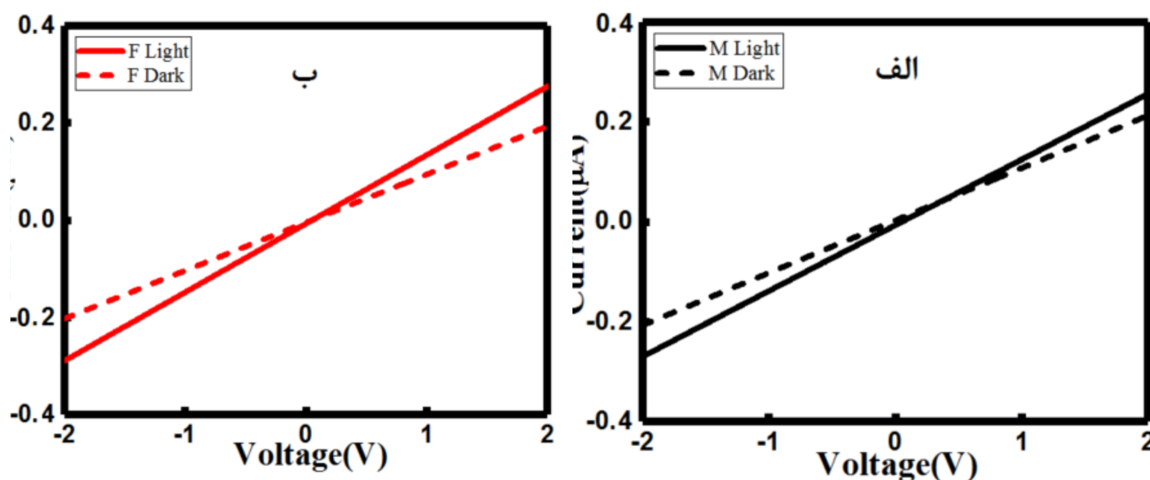


شکل ۱۲ ضرایب دی الکتریک الف) حقیقی و ب) موهومی لایه‌های M و F سنتز شده.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.16.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.919]



شکل ۱۳ نمودارهای رسانندگی نوری برای لایه‌های M و F سنتز شده.



شکل ۱۴ نمودارهای ولتاژ- جریان در شرایط تاریکی و روشنایی لایه‌های الف) M و ب) F.

برداشت

در این کار، لایه‌های نازک $MASnCl_2$ و $FASnICl_2$ با استفاده از پیش ماده کلرید قلع به روش پوشش‌دهی چرخشی تک مرحله‌ای بر زیرلایه‌های شیشه‌ای تهیه شدند. سپس، ویژگی‌های ساختاری، ریختاری، الکتریکی و نوری این لایه‌ها اندازه‌گیری شدند. بررسی ویژگی‌های ساختاری این نمونه‌ها نشان داد که لایه‌ها دارای ساختار پروسکایت چارگوشی (فاز α) هستند و نمونه $FASnICl_2$ دارای بلورینگی بهتری است. نتایج نشان داد که بلورینگی با تغییر کاتیون آلی به طور محسوسی تغییر می‌کند. بررسی تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان می‌دهد که سطح لایه‌هایF و M شامل قطعه‌های میله مانندی هستند که خود از دانه‌های به نسبت کروی یکنواختی با اندازه متوسط ۳۰ نانومتر تشکیل شده‌اند. همچنین با تغییر کاتیون آلی در لایه $FASnICL_2$ سطح این میله‌ها برجسته‌تر و تراکم آنها بیشتر است. بررسی ویژگی‌های نوری نمونه‌ها نشان داد که لایه‌های پروسکایتی دارای ضریب جذب بالا (از مرتبه $10^5 cm^{-1}$) و رسانندگی نوری مناسبی (از مرتبه $10^{14} s^{-1}$) در گستره امواج مرئی هستند و با تغییر کاتیون آلی، گاف نواری مستقیم لایه‌ها از مقدار ۱٫۴۸ eV برای لایه $FASnICl_2$ به مقدار ۱٫۵۴ eV برای لایه $MASnICl_2$ افزایش می‌یابد. در طیف‌های PL ثبت شده در دمای اتاق برای هر دو لایه پروسکایتی، یک قله به نسبت شدید شبه گاوسی نزدیک گاف نواری آنها دیده شد که شدت آن در لایه F به طور قابل

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.16.9]
[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.919]

توجهی (حدود سه و نیم برابر) از لایه M بیشتر بود. علت این افزایش قابل توجه می تواند کاهش چگالی مراکز بازترکیب غیر تابشی و در نتیجه افزایش نرخ بازترکیب نوری الکترون- حفره باشد. نمودار جریان- ولتاژ لایه‌ها نشان داد که آنها دارای رفتار اهمی هستند و تغییر کاتیون آلی از MA به FA باعث کاهش کمی در مقاومت سطحی (۶٪) لایه پروسکایتی می‌شود. حساسیت نوری و پاسخ نوری لایه‌ها نیز با تغییر کاتیون آلی تغییر می‌کند، به طوری که این مقادیر در لایه $FASnICL_2$ بیشتر از لایه $MASnICl_2$ است. به طور کلی، نتایج این کار نشان دادند که نوع کاتیون مورد استفاده در تهیه محلول انباشت (MA یا FA) می‌تواند به طور محسوسی ویژگی‌های ساختاری، الکتریکی و نوری لایه‌های پروسکایتی کلردار را تغییر دهد. مقایسه نتایج بدست آمده نشان داد که لایه‌های نازک $FASnICl_2$ سنتز شده بروش چرخشی تک مرحله‌ای به طور نسبی ویژگی‌های ساختاری و نوری بهتری از خود نشان می‌دهند. بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌های نازک $MA(FA)SnICl_2$ سنتز شده در این کار نشان داد که به طور کلی این لایه‌ها می‌توانند گزینه های مناسبی برای استفاده به عنوان لایه جاذب در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی باشند. البته، مقایسه ویژگی‌های ساختاری و نوری این لایه‌ها نشان داد که لایه‌های نازک $FASnICl_2$ گزینه مناسب‌تری برای این منظور هستند.

مراجع

[1] Green M.A., Dunlop E.D., Hohl-Ebinger J., Yoshita M., Kopidakis N., Ho-Baillie A.W., *"Prog. Photovoltaics Res"*. 28,3 (2020) 3-15.

[2] Diau E. W. G., Jokar E., Rameez M., *"Strategies to Improve Performance and Stability for Tin-Based Perovskite Solar Cells"*, ACS Energy Letters, 4(8) (2019) 1930-1937.

[3] Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G., *"Semiconducting Tin and Lead Iodide Perovskites with Organic Cations: Phase Transitions, High Mobilities, and Near-Infrared Photoluminescent Properties"*, Inorganic chemistry, *52*(2013) 9019-9038.

[4] Umari P., Mosconi E., Angelis F.D., *"Relativistic GW calculations on $CH_3NH_3PbI_3$ and $CH_3NH_3SnI_3$ perovskites for solar cell applications"*, Scientific reports, *4* (2014) 4467-4474.

[5] Noel N.K., Stranks S.D., Abate A., Wehrenfennig C., Guarnera S., Haghighirad A.A., Sadhanala A., Eperon G.E., Pathak S.K., Johnston M.B., Petrozza A., Herz, L.M., Snaith H. J., *"Lead-free organic–inorganic tin halide perovskites for photovoltaic applications"*, *Energy & Environmental Science*, *7*(9) (2014) 3061-3068.

[6] Shi Z., Guo J., Chen Y., Li Q., Pan Y., Zhang H., Xia Y., Huang W., *"Lead-Free Organic–Inorganic Hybrid Perovskites for Photovoltaic Applications: Recent Advances and Perspectives"*, Advanced Materials, 29(16) (2017)1605005.

[7] Hao F., Stoumpos C.C., Guo P., Zhou N., Marks T.J., Chang R.P., Kanatzidis M.G., *"Solvent-mediated crystallization of $CH_3NH_3SnI_3$ films for heterojunction depleted perovskite solar cells"*, Journal of the American Chemical Society, 137(35) (2015) 11445-11452.

[8] Koh T.M., Krishnamoorthy, T., Yantara N., Shi C., Leong W.L., Boix P.P., Grimsdale, A.C., Mhaisalkar, S.G. and Mathews, N., *"Formamidinium tin-based perovskite with low E g for photovoltaic applications"*, Journal of Materials Chemistry A, 3(29) (2015) 14996-15000.

[9] Lee S.J., Shin S.S., Kim Y.C., Kim D., Ahn T.K., Noh J.H., Seo J., Seok S.I., *"Fabrication of efficient formamidinium tin iodide perovskite solar cells through SnF_2–pyrazine complex"*, Journal of the American Chemical Society, 138(12) (2016) 3974-3977.

[10] Yamada K., Nakada K., Takeuchi Y., Nawa K., Yamane Y., *"Tunable perovskite semiconductor $CH_3NH_3SnX_3$ (X: Cl, Br, or I) characterized by X-ray and DTA"*, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 84 (2011) 926–932.

[11] Wehrenfennig C., Eperon G.E., Johnston M.B., Snaith H.J., Herz L.M., *"High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites"*, Advanced materials, 26 (2014) 1584–1589.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1400.29.4.16.9]

[DOI: 10.52547/ijcm.29.4.919]

[12] Chae J., Dong Q., Huang J., Centrone A., *"Chloride Incorporation Process in $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ Perovskites via Nanoscale Bandgap Maps"*, Nano letters, 15 (2015) 8114–8121.

[13] Chen Q., Zhou H., Fang Y., Stieg A.Z., Song T.B., Wang H.H., Xu X., Liu Y., Lu S., You J., Sun P., McKay J., Goorsky M.S., Yang Y., *"The optoelectronic role of chlorine in $CH_3NH_3PbI_3$ (Cl)-based perovskite solar cells"*, Nature communications, 6 (2015) 7269-7278.

[14] ChenY., Chen T., Dai L., *"Layer-by-Layer Growth of $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ for Highly Efficient Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells"*, Advanced. Materials, 27 (2015) 1053–1059.

[15] Lian Z., Yan Q., GaoT., Ding J., Lv Q., Ning C., Li Q., Sun J.L., Am J., *"Perovskite $CH_3NH_3PbI_3$ (Cl) single crystals: rapid solution growth, unparalleled crystalline quality, and low trap density toward 10^8 cm^{-3}"*, Journal of the American Chemical Society, 138(30) (2016) 9409-9412.

[16] Yu H., Wang F., Xie F., Li W., Chen J., Zhao N., *"The Role of Chlorine in the Formation Process of $CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ Perovskite"*, Advanced Functional Materials, 24 (2014) 7102–7108.

[17] Berhe T.A., Su W.N., Chen C.H., Pan C.J., Cheng J.H., Chen H.M., Tsai M.C., Chen L.Y., Dubale A.A., Hwang B.J., *"Organometal halide perovskite solar cells: degradation and stability"*, Energy & Environmental Science, 9(2) (2016) 323-356.

[18] Gratzel M., *"The light and shade of perovskite solar cells"*, Nature Materials ,13 (2014) 838-842.

[19] Williams S.T., Zuo F., Chueh C.C., Liao C.Y., Liang P.W., Jen A.K.Y., *"Role of Chloride in the Morphological Evolution of Organo-Lead Halide Perovskite Thin Films"*, ACS Nano, 8 (2014) 10640-10654.

[20] Tsai C.M., Mohanta N., Wang C.Y., Lin Y.P., Yang Y.W., Wang C.L., Hung C.H., Diau E.W.G., *"Formation of Stable Tin Perovskites Co-crystallized with Three Halides for Carbon-Based Mesoscopic Lead-Free Perovskite Solar Cells"*, Angewandte Chemie, 129(44) (2017)14007-14011.

[21] Dualeh A., Gao P., Seok S.I., Nazeeruddin M.K., Gra¨tzel M., *"Thermal behavior of methylammonium lead-trihalide perovskite photovoltaic light harvesters"*, Chemistry of Materials,26 (2014) 6160–6164.

[22] Tsai C.M., Wu H.P., Chang S.T., Huang C.F., Wang C.H., Narra S., Yang Y.W., Wang C.L., Hung C.H. Diau E.W.G., *"Role of tin chloride in tin-rich mixed-halide perovskites applied as mesoscopic solar cells with a carbon counter electrode"*, ACS Energy Letters, 1(6) (2016)1086-1093.

[23] Weiss M., Horn J., Richter C., Schlettwein.D., *"Preparation and characterization of methylammonium tin iodide layers as photovoltaic absorbers"*, physica status solidi A, 213 (2016) 975-981.

[24] Moyez S.A., Roy S., *"Thermal engineering of lead-free nanostructured $CH_3NH_3SnCl_3$ perovskite material for thin-film solar cell"*, Journal of Nanoparticle Research, 20(1) (2017) 1-13.

[25] Maghouli M., Eshghi H., *"Effect of deposition time on physical properties of nanostructured CdS thin films grown by chemical bath deposition technique"*, Superlattices and Microstructures, 128 (2019) 327-333.

[26] Williamson G.K., Hall W.H., "*X-ray Line broadening from filed aluminium and wolfram"*, Acta metallurgica 1 (1953) 22–31.

[27] Alidaei M., Izadifard M., Ghazi M.E., Ahmadi V., *"Efficiency enhancement of perovskite solar cells using structural and morphological improvement of $CH_3NH_3PbI_3$ absorber layers"*, Materials Research Express, *5*(1) (2018) 016412.

[28] Tauc J., Grigorovici R., Vancu A., *"Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium"*, physica status solidi B, 15 (1966) 627-637.

[29] Tai Q., Cao J., Wang T., Yan F., *"Recent advances toward efficient and stable tin-based perovskite solar cells"*, EcoMat 1,1 (2019) e12004.

[30] Mosiori C.O., Njoroge W.K., Ochoo L.O., *"Optical Analysis of Ag-NPs Containing Methyl Ammonium Lead Tri-Iodide Thin*

Films", Traektoriâ Nauki= Path of Science, 3(9) (2017) 2007-2015.

[31] Hosseinpour R., Izadifard M., Ghazi M.*,"Study of Structural and Optical Properties of Cu2ZnSnS4 Thin films Synthesized by Spin Sol-Gel"*, Iranian Jornal of Crystallography and Mineralogy 25 (2017) 635-646.

[32] Zeyada H.M., Makhlouf M.M., Ismail M.I.M., Salama A.A., *"Thermal behavior, structure formation and optical characteristics of nanostructured basic fuchsine thin films",* Materials Chemistry and Physics, 163 (2015) 45-53.

[33] Klinbumrung A., Thongtem T., Thongtem S., *"Characterization and gas sensing properties of CuO synthesized by DC directly applying voltage"*, Applied surface science, 313(2014)640-646.